

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09087352 A**(43) Date of publication of application: **31.03.97**

(51) Int. Cl.

C08G 18/32
///(C08G 18/32 , C08G101:00)
(21) Application number: **07271833**(22) Date of filing: **25.09.95**(71) Applicant: **TOYO TIRE & RUBBER CO LTD**
(72) Inventor:
INOUE ATSUSHI
INOUE AKIKO
NISHIDA RIICHI
KOSHIRO AKIRA
NISHIJIMA SHINGO
FURUTA TOSHIHIKO
MIYOSHI TOMOKAZU
**(54) RIGID POLYURETHANE FOAM AND ITS
 PRODUCTION**

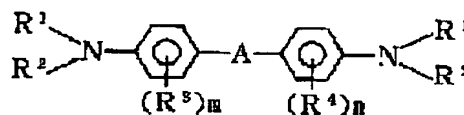
obtained.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a rigid polyurethane foam excellent in dimensional stability, bonding strength and low-temperature foamability by using an isocyanate component, a polyol component, an aromatic amino or imino compound, and water or a water-containing blowing agent.

SOLUTION: In a process for producing a rigid polyurethane foam by using at least an isocyanate component, a polyol component and a blowing agent, aromatic amino and/or imino compounds [desirably a compound of the formula (wherein R¹ and R² are each H, a 1-6C alkyl; R³ and R⁴ are each a 1-6C alkyl, a 2-6C alkoxy carbonyl, COOH or a halogen; m and n are each 0, 1 or 2; and A is a 1-3 C alkylene)] is used in an amount of 10-85 pts.wt. per 100 pts.wt. active hydrogen component (except water), and the blowing agent is water or a water-containing blowing agent. According to this process, a rigid polyurethane foam excellent in dimensional stability, bonding strength and foamability at a temperature as low as 25°C or below can be



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-87352

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/32	NDR		C 0 8 G 18/32 NDR	
/(C 0 8 G 18/32				
101:00)				

審査請求 未請求 請求項の数 1 2 F D

(全 1 0 頁)

(21) 出願番号 特願平7-271833

(22) 出願日 平成7年(1995)9月25日

(71) 出願人 000003148

東洋ゴム工業株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号

(72) 発明者 井上 敦之

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号

東洋ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 井上 明子

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号

東洋ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 西田 利一

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号

東洋ゴム工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 田村 巖

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォームおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 硬質ポリウレタンフォームの発泡においてノンフロン化のため、水を主発泡剤としてフロン系発泡剤を減少させ、あるいは全く使用しない場合製品の寸法安定性、接着性やスプレー施工性が劣るという問題があった。

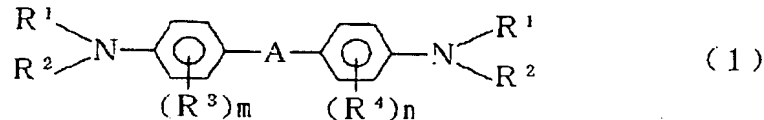
【解決手段】 少なくともイソシアネート成分、ポリオール成分および発泡剤を用いて得られる硬質ポリウレタンフォームにおいて、芳香族アミノ基および／またはイミノ基を有する化合物を活性水素成分（ただし水を除く）100重量部に対して10～85重量部使用し、NCO／活性水素（当量比）が0.90～2.00であり、発泡剤として水もしくは水を含有する発泡剤を使用することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームおよびその製造方法。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともイソシアネート成分、ポリオール成分および発泡剤を用いて得られる硬質ポリウレタンフォームにおいて、芳香族アミノ基および／またはイミノ基を有する化合物を活性水素成分（ただし水を除く）100重量部に対して10～85重量部使用し、NCO／活性水素（当量比）が0.90～2.00であり、*



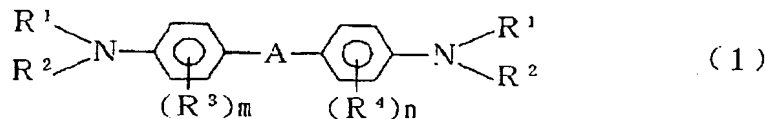
（式中、R¹、R²はH、C₁～₆のアルキル、R³、R⁴はC₁～₆のアルキル、C₂～₆のアルコキシカルボニル、COOH、ハロゲン、m、nは0、1又は2、AはC₁～₃のアルキレンを示す。）

【請求項3】 化合物（1）が4,4'-ジ-sec-ブチルジアミノジフェニルメタンまたは3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタンである請求項2記載の硬質ポリウレタンフォーム。

【請求項4】 芳香族アミノ基および／またはイミノ基を有する化合物を活性水素成分（ただし水を除く）100重量部に対して25～80重量部使用する請求項1記載の硬質ポリウレタンフォーム。

【請求項5】 ワンショット法の反応により得られる請求項1記載の硬質ポリウレタンフォーム。

【請求項6】 スプレー工法により製造される請求項1※



（式中、R¹、R²はH、C₁～₆のアルキル、R³、R⁴はC₁～₆のアルキル、C₂～₆のアルコキシカルボニル、COOH、ハロゲン、m、nは0、1又は2、AはC₁～₃のアルキレンを示す。）

【請求項9】 化合物（1）が4,4'-ジ-sec-ブチルジアミノジフェニルメタンまたは3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタンである請求項8記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項10】 芳香族アミノ基および／またはイミノ基を有する化合物を活性水素成分（ただし水を除く）100重量部に対して25～80重量部使用する請求項7記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項11】 ワンショット法の反応により得られる請求項7記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項12】 スプレー工法により製造される請求項7記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は硬質ポリウレタンフォームおよびその製造方法に関し、更に詳しくは発泡剤

*発泡剤として水もしくは水を含有する発泡剤を使用することを特徴とする硬質ポリウレタンフォーム。

【請求項2】 芳香族アミノ基および／またはイミノ基を有する化合物が下記化合物（1）である請求項1記載の硬質ポリウレタンフォーム。

【化1】

※記載の硬質ポリウレタンフォーム。

【請求項7】 少なくともイソシアネート成分、ポリオール成分および発泡剤を用い、硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、芳香族アミノ基および／またはイミノ基を有する化合物を活性水素成分（ただし水を除く）100重量部に対して10～85重量部使用し、NCO／活性水素（当量比）が0.90～2.00であり、発泡剤として水もしくは水を含有する発泡剤を使用することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項8】 芳香族アミノ基および／またはイミノ基を有する化合物が下記化合物（1）である請求項7記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【化2】

として水もしくは水を含有する発泡剤を使用して寸法安定性、接着強度、25℃以下の低温での発泡性に優れた硬質ポリウレタンフォームの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、断熱特性の優れた硬質ポリウレタンフォームを製造する方法としては発泡剤として、トリクロロフルオロメタン（以下CFC-11と略記）を用いる方法が公知である。しかし、環境破壊の要因の一つであるフロン（CFC-11を含む）の削減および撤廃が実施され始めている。そのため、代替フロンといわれているジクロロフルオロエタン、（以下HCFC-141bと略記）、モノクロロジフルオロメタン（以下HCFC-22と略記）がCFC-11に代わる有力候補として考えられている。しかしその代替フロンに関しても近い将来削減および撤退が予定されている。そのため、水を含有する発泡剤を用いることが注目されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、発泡剤として水を含有する発泡剤を用い、ポリオールとしてプ

ロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ペンタエリスリトール、メチルグルコシド、ソルビトール、蔗糖等を開始剤とするポリエーテルポリオールを用いた場合、従来のCFCC-11を用いて発泡したフォームに比較して次の問題がある。即ち、

イ) 寸法安定性、熱伝導性が著しく悪化する。

ロ) 面材との接着性が悪化する。またスプレー工法においては水を発泡剤として用いる製造法はこの業界では技術的に十分なものとして認知されるに至っていない。その理由は上述の2点のほか、

ハ) 反応性、特に低温時(25℃以下)での反応性が悪い。

ニ) 金属触媒を使用しにくい等の問題を生ずる。このような問題点を回避するため、本出願人はイソシアネート化合物と反応性が高く、ウレタン化反応を誘発させる作用をもつ反応性起爆剤として、アミノ基および/またはイミノ基を有する化合物を用いて、硬質ポリウレタンフォームを製造することを提案した(特開平6-228260号)。この方法では、上記反応性起爆剤として脂肪族ポリアミン、脂環族ポリアミン、芳香族ポリアミンが例示されているが、実施例では脂肪族ポリアミンが使用されているのみであり、しかもその使用量はポリオール成分(水を除く活性水素成分のことで、本発明と同様)中1重量%以上とあるが、特に2~20重量%、更には5~10重量%の範囲である。

【0004】本発明の目的は水を含有する発泡剤を使用した場合にも優れた寸法安定性、低熱熱伝導性、低温(25℃以下)での発泡性を損なうことなく、更に接着性、圧縮強度などの機械的強度において優れた硬質ポリウレタンフォームおよびその製造方法を提供することにある。また本発明の目的はスプレー工法に適し、特に低温(25℃以下)時のスプレー施工性が大幅に改良された硬質ポリウレタンフォームおよびその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくともイソシアネート成分、ポリオール成分および発泡剤を用いて得られる硬質ポリウレタンフォームにおいて、芳香族アミノ基および/またはイミノ基を有する化合物を活性水素成分(ただし水を除く)100重量部に対して10~85重量部使用し、NCO/活性水素(当量比)が0.90~2.00であり、発泡剤として水もしくは水を含有する発泡剤を使用することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームおよびその製造方法に係る。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明において用いられるイソシアネート成分としては公知の各種多官能性の脂肪族、脂環族および芳香族のイソシアネートを使用でき、例えばヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロン

ジイソシアネート(IPDI)、4,4-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(HMDI)、2,4-トリレンジイソシアネート(2,4-TDI)、2,6-トリレンジイソシアネート(2,6-TDI)、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、オルトトリレンジイソシアネート(TODI)、ナフチレンジイソシアネート(NDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、リジンジイソシアネート(LDI)などが挙げられる。

【0007】ポリオール成分としては各種の公知の硬質ポリウレタン用ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールその他のポリオールを使用できる。ポリエーテルポリオールとしてはプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ペンタエリスリトール、メチルグルコシド、ソルビトール、シュクロース等を開始剤とするポリエーテルポリオールを例示することができる。

【0008】ポリエステルポリオールとしては、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ブラシリン酸等の炭素数4~20の脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などを酸成分とし、エチレングリコール等の炭素数1~6の脂肪族ジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のエーテルグリコール、スピログリコール類、N-メチルジエタノールアミン等のN-アルキルジアルカノールアミンなどをポリオール成分とするポリエステルポリオールあるいはポリカプロラクトンポリオール等を用いることができ、具体例としては例えばポリエチレンアジペートポリオール、ポリブチレンアジペートポリオール、ポリエチレンポリプロピレンアジペートポリオール、等のアジペート系ポリオール、テレフタル酸系ポリオール(東洋紡績社、商品名バイロンRUX、バイロンRV-200L)、ポリラクトンポリオール(例、ダイセル化学、商品名プラクセル212、220)等を例示できる。

【0009】更に本発明ではポリオール成分として特に低分子量ポリオールまたは低分子量ポリアミンを重合開始剤として、これにエチレンオキシド(EO)が付加されたポリエーテルポリオールを用いるのが好ましい。上記の重合開始剤としては、蔗糖、ソルビトール、メチルグルコシド、エチレンジアミン、トルエンジアミン、ジアニリノメタン、メタキシレンジアミンの少なくとも1種を使用することができる。

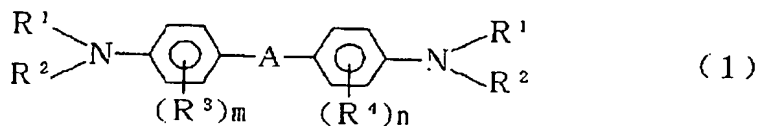
【0010】本発明において芳香族アミノ基/またはイミノ基を有する化合物としてはトリレンジアミン(TDA)、ジアミノジフェニルメタン(MDA)、キシリレンジアミン(XDA)、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド等の芳香族アミン、4,4'-ジ-sec-ブチル-ジアミノジフェ

ニルメタン、4,4'-ジエチル-ジアミノジフェニルメタン等の芳香族イミンが例示される。これら芳香族アミノ基/またはイミノ基を有する化合物のうち下記化合物*

* (1) が好ましい。

【0011】

【化3】



(式中、R¹、R²はH、C₁~₆のアルキル、R³、R⁴はC₁~₆のアルキル、C₂~₆のアルコキシカルボニル、COOH、ハロゲン、m、nは0、1又は2、AはC₁~₃のアルキレンを示す。)

【0012】具体的に好適な化合物は3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジ-sec-ブチル-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジエチル-ジアミノジフェニルメタンであり、特に好適な化合物は3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン及び4,4'-ジ-sec-ブチル-ジアミノジフェニルメタンである。これら芳香族アミノ基/またはイミノ基を有する化合物は活性水素基を有する成分100重量部に対して10~85重量部用いるのが好ましく、特に25~80重量部、更には30~60重量部の範囲で用いるのが好ましい。ここで活性水素成分とは、ポリオール、芳香族アミノ基/またはイミノ基を有する化合物、その他イソシアネート基と反応する活性水素を有する成分を意味し、ただし水を除く成分を意味する。

【0013】ウレタンフォーム生成反応の一般の触媒が使用できるが、その例としてはN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA)、N,N,N',N'-テトラメチルプロピレンジアミン (TMPD)、ビス-(2-ジメチルアミノエチル)エーテル (BDMEE)、N,N,N',N',N'-ペンタメチルジエチレントリアミン (PMDETA)、N,N,N',N',N,N'-ヘキサメチルトリプロピレントetraミン (HMTPTA)、ビス-(N,N-ジメチル-3-アミノプロピル)アミン (BDMAPA)等の脂肪族3級アミンを挙げることができ、これらは少なくとも1種使用することができる。またこれらの触媒は主体的に使用されるものでそれ以外のアミン系触媒、金属系触媒等の併用も可能である。

【0014】本発明においては低粘度化剤を併用することもでき、特に配合液の粘度を下げ、攪拌性、混和性、スプレー施工性を良好ならしめる場合に好適である。例として、エチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル、一般的に可塑剤として使用されるジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート、トリクレシルフォスフェート等が挙げられる。また一般的に難燃剤として使用

されるトリエチルフォスフェート (TEP)、トリブチルフォスフェート (TBP)、トリブトキシエチルフォスフェート (TBXP)、AMGARD V400D、V490 (Albright & Wilson社製)等のリン含有化合物も挙げられる。これら低粘度化剤は25℃の粘度が70センチポイズ以下、好ましくは50センチポイズ以下のものを全樹脂量の2~13重量%使用するのが最も好ましい。

【0015】本発明において発泡剤としては水単独または水と他の発泡剤との混合物を用いる。他の発泡剤としては例えば、HCFC-141b、HCFC-22、テトラフルオロエタン (HFC-134a)、ペンタン、シクロペンタン、メチレンクロライド、パーフルオロカーボン、ギ酸、ギ酸メチル等を挙げることができる。発泡剤中の水の量は活性水素成分100重量部に対して1.5重量部以上が好ましく、更には3~9重量部の範囲が好ましい。なお、上記成分以外に必要に応じて鎖延長剤、整泡剤、触媒、難燃剤、可塑剤等を添加することができる。本発明による硬質ポリウレタンフォームの製造は通常公知の方法に従って行うことができ、例えばワンショット法、プレポリマー法により製造されるが、特にワンショット法が好ましい。更に本発明の硬質ポリウレタンフォームはスプレー工法により極めて好適に製造される。

【0016】芳香族アミノ基および/または芳香族イミノ基を用いることによりポリウレタン分子の分子間凝集力が高められ気体透過性の少ない分子構造が得られ寸法安定性が向上し、同時に接着性が向上される。また、芳香族アミノ基および/または芳香族イミノ基を用いることにより、反応が活性化され、反応温度が高まり反応が早期に完結することからスプレー工法に適し、特に低温(25℃以下)時のスプレー施工性が大幅に改良される。

【0017】これまでノンフロン化推進のために、水のみを発泡剤として使用する場合、硬質ウレタンフォームスプレー工法として従来法を実質的に置換できるものはなかったと言って過言ではない。しかし上記の如く芳香族アミノ基および/またはイミノ基を有する化合物を用いることにより従来法に劣らない製品を得ることが可能となった。

【0018】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて説明する。各表に示す配合液を調製し、これと粗ジフェニルメ

タンジイソシアネート (C-MDI) と急速混合し、寸法 $200 \times 200 \times 150$ mm の縦型モールドへ直ちに注入し、自由発泡させて硬質ポリウレタンフォームを製造した。得られたフォームの特性を各表に示す。なお実施例 27~30 はスプレー工法の例である。

【0019】なお、各特性の測定方法を以下に示す。

(1) 圧縮強度

JIS-A-9514 (硬質ウレタンフォーム材) に準拠。

(2) 湿熱寸法安定性

発泡後 24 時間経過後の発泡体寸法 A と $70^\circ\text{C} \times 95\% \text{ RH}$ に 48 時間湿熱劣化させた後の寸法を B とし変化率 $\% [100 \times (A-B)/A]$ を測定する。測定方向は発泡方向に垂直とする。

(3) 熱伝導率

寸法 $150 \times 150 \times 30$ mm の試験片を発泡後 1 日経過したものから採取し、採取後 1 日経過したものを熱伝導率測定装置 (ANACON TCA-8) を用いて発泡方向に対し、垂直方向について測定する。

(4) 接着性

フォーム製造 5 分後において、紙面材との角度 180° のピーリングテストを行い紙面破壊を○、ウレタン凝集破壊を×とする。

(5) スプレー噴霧性

スプレー工法においてスプレーが円形状に噴霧できた場合を○、楕円状の場合を△、スプレー不可能の場合を×とした。

(6) 液たれ性

スプレー工法において垂直板にスプレー液を吹きつけ、全く垂れ落ちが無い場合を○、若干垂れ落ちがある場合を△、ほとんど垂れ落ちる場合を×で示す。

【0020】各表に示された配合材料についての詳細は

以下の通りである。

(1) C-MDI (MR-200) : 日本ポリウレタン (株) 製、粗ジフェニルメタンジイソシアネート、NC O (%) = 31%

(2) GR-31A : 武田薬品 (株) 製、トリレンジアミンにプロピレンオキシドを付加したポリエーテルポリオール、水酸基価 = 385 mg KOH/g

(3) GR-11 : 武田薬品 (株) 製、エチレンジアミンにエチレンオキシドを付加したポリエーテルポリオール、水酸基価 = 450 mg KOH/g

(4) SU-450 : 三井東圧化学 (株) 製、シュクロースにプロピレンオキシドを付加したポリエーテルポリオール、水酸基価 = 450 mg KOH/g

(5) キュアミン MT : イハラケミカル (株) 製 3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン

(6) ユニリンク 4200 : UOP 社製、4,4'-ジ-sec-ブチル-ジアミノジフェニルメタン

【0021】〔触媒についての説明〕

(7) TOYOCAT-ET : 東ソー (株) 製のビス-(2-ジメチルアミノエチル) エーテル (BDMEE) 30% のジプロピレングリコール溶液

(8) KAO No. 1 : 花王 (株) 製、テトラメチルヘキサメチレンジアミン (TMHDA)

(9) U-100 : 日東化成 (株) 製、ネオスタン U-100、ジブチル錫ジラウレート

〔低粘度化剤についての説明〕

(10) CLP : 大八化学 (株) 製のトリスクロロエチルホスフェート (35 cps , 25°C)

(11) 整泡剤 : 東レシリコン (株) 製、SH-193

【0022】

【表 1】

	実施例				
	1	2	3	4	5
C-MDI(NR-200)	149.3	149.3	149.3	149.3	149.3
GR-31A	57	50	36	29	2
SU-450	33	35	39	41	48
ユニリンク 4200	10	15	25	30	50
KA0 No.1	3.3	3.5	3.0	2.8	2.0
U-100					
SH-193	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
CFC-11					
HCFC-141b	16.1	16.1	16.1	16.1	16.1
水	5	5	5	5	5
密度 (kg/m ³)	34.8	35.0	35.0	35.5	36.5
圧縮強度 (平行, kPa)	172	180	181	185	192
湿熱寸法安定性 (%)	2.56	1.76	1.51	1.45	1.10
熱伝導率 (W/m・K)	0.0195	0.0193	0.0193	0.0193	0.0195
接着性	△	△	△~○	○	○

【0023】

* * 【表2】

	実施例			比較例	
	6	7	8	1	2
C-MDI(NR-200)	149.3	149.3	149.3	186.0	149.0
GR-31A				70	70
SU-450	40	20	15	30	
ユニリンク 4200	60	80	85		
KA0 No.1	1.5	1.1	0.6	2.0	1.5
U-100				0.5	
SH-193	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
CFC-11				55.0	16.9
HCFC-141b	16.1	16.1	16.1		
水	5	5	5		5
密度 (kg/m ³)	36.3	38.6	41.3	30.0	35.0
圧縮強度 (平行, kPa)	198	205	210	147	170
湿熱寸法安定性 (%)	1.00	0.88	1.11	0.82	1.85
熱伝導率 (W/m・K)	0.0194	0.0197	0.0210	0.0170	0.0185
接着性	○	○	△	○	×

【0024】表2の比較例1は従来例であって発泡剤としてフロン(CFC-11)を用いた例を示す。発泡体の密度は30.0kg/m³、湿熱寸法安定性は0.82%、熱伝導率は0.0170W/(m・k)と優れた値を示し、接着性も良好であった。しかしフロンは使用不可

能である。比較例2にフロンを削減した例(水発泡)の例を示す。この場合には密度は35.0kg/m³と上昇し、圧縮強度はやや上昇するものの、湿熱寸法安定性、熱伝導性、接着性が悪化する。実施例1~8ではNCO基と反応するポリオール成分および芳香族アミン/イミ

ン成分合計100重量部（以下単に部と記す）に対し、
ユニリンク-4200（芳香族アミン/イミン成分）1
0～85部添加した例を示す。発泡剤は（1）代替フロ
ン（HCFC-141b）を16.1部に減量し、
（2）水5部を使用している。この場合、密度、湿熱寸*

*法安定性、熱伝導性は比較例1に若干劣るものの、比較
例2と比べると湿熱寸法安定性、接着性が改善されてい
る。

【0025】

【表3】

	比較例		実施例			
	3	4	9	10	11	12
C-MDI(MR-200)	149.3	149.3	132.2	131.0	130.0	128.3
GR-31A	63		63	50	29	2
SU-450	32	10	32	35	41	48
ユニリンク 4200	5	90	5	15	30	50
KA0 No. 1	4.0	0.9	6.5	5.5	4.6	3.2
SH-193	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
HCFC-141b	16.1	16.1				
水	5	5	5	5	5	5
密度 (kg/m ³)	35.2	44.0	40.5	40.2	40.7	41.0
圧縮強度 (平行, kPa)	175	208	201	202	205	211
湿熱寸法安定性 (%)	1.76	0.42	2.58	2.10	1.88	1.57
熱伝導率 (W/m・K)	0.0192	0.0210	0.0239	0.0239	0.0240	0.0242
接着性	×	×	×	△	○	○

【0026】表3の比較例3～4はユニリンク-420 ※れている。

0の使用量の限界を示している。実施例9～12は発泡

【0027】

剤としてフロンを使用せず水5部のみを使用し、ユニリ

【表4】

ンク-4200を併用した場合の例である。接着性が優※

	実施例				比較例
	13	14	15	16	5
C-MDI(MR-200)	132.2	131.1	129.5	127.4	133.4
GR-31A	50	29	2		63
SU-450	35	41	48	20	32
ユニリンク 4200	15	30	50	80	5
KA0 No. 1	5.5	4.6	3.2	1.4	6.5
SH-193	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
水	6	6	6	6	6
密度 (kg/m ³)	35.7	36.3	36.8	37.1	36.2
圧縮強度 (平行, kPa)	187	190	194	213	186
湿熱寸法安定性 (%)	2.86	2.11	1.68	0.86	3.42
熱伝導率 (W/m・K)	0.0226	0.0229	0.0234	0.0232	0.0225
接着性	△	○	○	○	×

【0028】表4の実施例13～16は発泡剤としてフ
ロンを使用せず、水のみを6部使用する場合においてユ
ニリンク4200を併用した例である。比較例5はユニ

リンク4200使用量の限界を示している。

【0029】

【表5】

	実施例				比較例	
	17	18	19	20	6	7
C-MDI(MR-200)	148.4	147.6	148.3	147.5	149.0	149.3
GR-31A	63	56	63	56	67	67
SU-450	22	14	22	14	29	29
キュアミン MT	15	30	15	30	5	5
KA0 No.1	3.5	2.8	4.2	3.5	4	5
SH-193	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
CFC-11	16.9	16.9			16.9	
HCFC-141b			16.1	16.1		16.1
HCFC-22						
水	5	5	5	5	5	5
密度 (kg/m ³)	36.0	36.6	35.4	36.3	35.3	35.7
圧縮強度 (平行, kPa)	180	187	184	196	172	179
湿熱寸法安定性 (%)	1.42	1.02	1.66	1.09	1.88	1.96
熱伝導率 (W/m・K)	0.0188	0.0190	0.0194	0.0195	0.0185	0.0192
接着性	△	○	△	○	×	×

【0030】表5の実施例17～20はいずれも発泡剤として水を使用し、フロン又は代替フロンを減量した場合に芳香族アミンとしてキュアミンMTを15～30部使用した例である。実施例17～18はCFC-11を、実施例19～20はHCFC-141bを併用している。接着性が良い。比較例6～7はキュアミンMTの添加量が少なく、効果が出ない。

【0031】

【表6】

30

40

	実施例		比較例
	21	22	8
C-MDI(MR-200)	147.6	146.8	148.6
GR-31A	63	56	67
SU-450	22	14	29
キュアミン MT	15	30	5
KA0 No.1	4.2	3.5	5
SH-193	1.5	1.5	1.5
HCFC-141b	13.1	13.1	13.1
HCFC-22	2.4	2.4	2.4
水	5.0	5.0	5.0
密度 (kg/m ³)	35.7	36.4	35.3
圧縮強度 (平行, kPa)	180	182	173
湿熱寸法安定性 (%)	1.72	1.18	1.99
熱伝導率 (W/m・K)	0.0200	0.0204	0.0197
接着性	△	○	×

【0032】

【表7】

	比較例			
	9	10	11	12
C-MDI(MR-200)	149.3	148.6	132.2	133.4
GR-31A	70	70	70	70
SU-450	30	30	30	30
キュアミン MT				
KA0 No.1	5	5	6.5	5
SH-193	1.5	1.5	1.5	1.5
HCFC-141b	16.1	13.1		
HCFC-22		2.4		
水	5	5	5	6
密度 (kg/m ³)	35.9	35.2	40.5	35.9
圧縮強度 (平行, kPa)	178	172	200	186
湿熱寸法安定性 (%)	1.94	1.97	2.56	3.48
熱伝導率 (W/m・K)	0.0192	0.0197	0.0238	0.0225
接着性	×	×	×	×

【0033】表6の実施例は表5の場合とほぼ同じであるが発泡剤の組み合わせを水と代替フロン2種 (HCFC-141b、HCFC-22) の組み合わせにしている。表5の場合とほぼ似た結果を示している。表6～7*

*の比較例8～12はキュアミンMTの添加量が少ないか、無添加であり効果が出ない。

【0034】

【表8】

	実施例				比較例
	23	24	25	26	13
C-MDI(MR-200)	130.8	129.5	132.0	130.7	132.2
GR-31A	63	56	63	56	67
SU-450	22	14	22	14	29
キュアミン MT	15	30	15	30	5
KA0 No.1	5.3	4.2	5.3	4.2	6.5
SH-193	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
水	5	5	6	6	5
密度 (kg/m ³)	40.6	41.3	36.5	37.2	40.5
圧縮強度 (平行, kPa)	208	217	194	200	202
湿熱寸法安定性 (%)	1.94	1.44	0.42	0.80	2.52
熱伝導率 (W/m・K)	0.0240	0.0244	0.0229	0.0234	0.0238
接着性	△	○	△	○	×

【0035】表8の実施例23～26はいずれも発泡剤として水のみを5部または6部使用し、キュアミンMTを15～30部併用したものである。比較例13に示すようにキュアミンMT量が5部以下では効果が出ない。

【0036】

【表9】

	実施例			
	27	28	29	30
C-MDI (MR-200)	130.0	3.5	147.5	182.8
GR-11	50	50	50	50
ユニリンク 4200	50	50	50	50
TOYOCAT-ET	4.6	4.6	4.6	4.8
SB-193	1.5	1.5	1.5	1.5
CLP		5	15	45
水	5	5	5	5
密度 (Kg/m ³)	40.4	39.4	36.5	48.9
湿熱寸法安定性 (%)	1.85	1.52	1.13	4.21
スプレー噴霧性	×	△	○	○
液たれ性	○	○	○	△
接着性	○	○	○	○

【0037】表9の実施例27～30にはスプレー発泡*

*性について検討した結果を示す。低粘度化剤としてCLPの添加効果を調べているが、5～45部を使用した場合、スプレー噴霧性が改善される。

【0038】

【発明の効果】硬質ポリウレタンフォームの発泡においてノンフロン化のため、水を主発泡剤としてフロン系発泡剤を減少させ、あるいは全く使用しない場合、製品の寸法安定性、接着性やスプレー施工性が劣るという問題があったが、イソシアネート成分と反応する相手方成分にポリオールと共に芳香族アミンおよび／またはイミン化合物を用いることによりこれらの問題を解決した。即ち本発明では水を含有する発泡剤を使用した場合にも優れた寸法安定性、低熱熱伝導性、低温（25℃以下）での発泡性を損なうことなく、更に接着性、圧縮強度などの機械的強度において優れた硬質ポリウレタンフォーム、更にはスプレー工法に適し、特に低温（25℃以下）時のスプレー施工性が大幅に改良された硬質ポリウレタンフォームを得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 小城 暁
大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
東洋ゴム工業株式会社内
(72)発明者 西嶋 伸吾
大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
東洋ゴム工業株式会社内

(72)発明者 古田 俊彦
大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
東洋ゴム工業株式会社内
(72)発明者 三好 智運
大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号
東洋ゴム工業株式会社内